

ESTUDO HIDROQUÍMICO E ISOTÓPICO DOS AQUÍFEROS DE RIO CLARO (SP)

D.M. Bonotto¹, L.H. Mancini²

1. Departamento de Petrologia e Metalogenia, IGCE-UNESP, Rio Claro, SP

2. Bolsista FAPESP (Proc. 89/0749-0)

ABSTRACT

An isotopic and hydrochemical study was performed in three aquifers in Rio Claro city area, São Paulo State, to establish the chemical facies of the groundwaters and to evaluate the mechanisms of dissolution of the unstable isotope ^{234}U and ^{238}U . Mapped groundwater facies were: calcium-bicarbonate for Rio Claro Formation, sodium-nitrate-chloride for fractures in diabase and sodium-bicarbonate for Tubarão Group. The highest dissolved U contents were measured in groundwaters from the fractured diabase, however, the groundwaters from Tubarão Group showed the highest base-exchange index. Most of the results showed enhancement of ^{234}U in solution and the highest $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios were measured for groundwaters from Tubarão Group.

RESUMO

Efetou-se um estudo isotópico e hidroquímico de três aquíferos na área do Município de Rio Claro, Estado de São Paulo, com o propósito de estabelecer a fácies química das águas subterrâneas e de se avaliar os mecanismos de dissolução dos isótopos instáveis ^{234}U e ^{238}U . Classificaram-se as águas da Formação Rio Claro como bicarbonatadas cálcicas, as águas do diabásio fraturado como cloronitrogenadas sódicas e as águas do Grupo Tubarão como bicarbonatadas sódicas. As águas do diabásio fraturado exibiram teores mais elevados de U dissolvido, enquanto que as águas do Grupo Tubarão apresentaram índices superiores de troca de base. A maioria dos resultados obtidos indicou enriquecimento de ^{234}U em solução, tendo sido determinadas as maiores razões isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ para as águas do Grupo Tubarão.

INTRODUÇÃO

Uma crescente importância tem sido dada nos últimos anos à avaliação, exploração e conservação dos recursos hídricos. Por isso, cada vez mais, têm sido incentivadas tanto as atividades de proteção desses recursos em relação aos agentes responsáveis pela poluição e exploração abusiva, quanto as investigações direcionadas para avaliar o impacto das mudanças globais induzidas pelo homem na disponibilidade futura da água utilizável. As técnicas nucleares, empregando isótopos de ocorrência natural ou traçadores artificiais, têm se mostrado de utilidade para estudar e resolver problemas relacionados com os recursos hídricos (IAEA, 1991).

O conhecimento gerado pelo emprego de tais técnicas não prescinde da hidrogeoquímica, a qual propicia o levantamento de parâmetros básicos cuja interpretação permite uma abordagem multidisciplinar mais compreensiva do ambiente estudado.

O presente trabalho descreve uma pesquisa conduzida na área urbana do Município de Rio Claro (SP) com o propósito de estudar a hidrogeoquímica elementar e isotópica de importantes aquíferos do interior do Estado de São Paulo. Os isótopos investigados são o ^{234}U e o ^{238}U , de ocorrên-

cia natural, os quais têm sido empregados em hidrologia com diversas finalidades: dedução das proporções de águas subterrâneas de diferentes procedências que constituem uma mistura (Osmond et al., 1974); determinação do padrão geral de circulação das águas subterrâneas (Kronfeld et al., 1979; Rosenthal & Kronfeld, 1982); datação de águas subterrâneas e prospecção hidrogeoquímica de depósitos de U (Andrews et al., 1985; Osmond & Cowart, 1981; Osmond & Ivanovich, 1983).

LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS FISIOGRÁFICOS

O Município de Rio Claro situa-se na porção centro-leste do Estado de São Paulo, estando sua área delimitada pelos paralelos $22^{\circ}33'16''$ e $22^{\circ}14'37''$ de latitude sul e meridianos $47^{\circ}46'00''$ e $47^{\circ}27'57''$ à oeste de Greenwich. Rego (1932) reconheceu relevos cuestasiformes e a grande complexidade do relevo das áreas cristalinas no Estado de São Paulo, tendo efetuado a subdivisão do relevo paulista em algumas grandes unidades fisiográficas, dentre as quais a Depressão Periférica. Almeida (1964) introduziu os conceitos de provfn-

cias, zonas e subzonas geomorfológicas para o Estado de São Paulo, passando a Depressão Periférica a constituir uma província dividida em três zonas: Tietê, Parapanema e Mogi-Guaçu. A Depressão Periférica Paulista tem a forma de um corredor de topografia colinosa de aproximadamente 50 km de largura (Ab'Saber, 1969), estando localizado o município de Rio Claro na porção mediana dessa província (Fig. 1). A área aproximada do município é 540 km², alcançando seus limites, ao norte, o sopé das Cuestas Basálticas, localmente conhecida como Serra dos Padres e caracterizada pela ocorrência de vários níveis altimétricos (Almeida, 1964; Troppmair, 1978); na porção sul do município, a topografia é mais monótona, com altitudes oscilando entre 550 e 650 m.

O clima da região de Rio Claro é do tipo mesotérmico, sendo identificado como Cwa de acordo com a classificação de Köppen, isto é, a temperatura média do mês mais frio varia de 3 a 18°C, há seca no inverno e o mês mais quente apresenta temperatura média superior a 22°C (Troppmair, 1978). Quanto à distribuição anual de chuvas, o regime é tropical com duas estações definidas: de abril a setembro, ocorre o período seco com índices pluviométricos típicos de 180 a 200 mm (15 a 20 dias de chuva) e, de outubro a março, ocorre o período úmido, com índice pluviométrico típico de 1200 mm (55 a 60 dias de chuva).

O principal sistema de drenagem da região é representado pelo Rio Corumbataí e seus afluentes Ribeirão Claro, Cabeça e Passa Cinco, os quais nascem nas encostas da cuesta e deslocam-se na direção norte-sul para alimentar o Rio Piracicaba que, por sua vez, flui no sentido oeste, desaguardo no Rio Tietê (Troppmair, 1978) (Fig. 1).

A mata tropical latifoliada serviu como cobertura vegetal original dos espigões, predominando a mata galeria ao longo dos cursos d'água, onde ainda se faz presente em alguns locais. Atribui-se o desaparecimento da mata à implantação da cafeicultura e instalação de numerosas serrarias, no século passado, para suprir as necessidades das olarias e máquinas a vapor; a vegetação natural cedeu lugar ao reflorestamento por eucalipto e às pastagens, estando ainda presente, o cerrado, ao norte do município (Troppmair, 1978).

GEOLOGIA REGIONAL

O Município de Rio Claro situa-se na borda nordeste da Bacia Sedimentar do Paraná, aflorando, na região, várias unidades estratigráficas da Bacia, devido ao caráter marginal da localização. Assim se fazem presentes: o Subgrupo Itararé e as Formações Aquidauana e Tatuf, do Grupo Tubarão; as Formações Irati e Corumbataí, do Grupo Passa Dois; as Formações Pirambóia, Botucatu e Serra Geral, do Grupo São Bento; rochas intrusivas associadas aos derrames, da Formação Serra Geral, e diferentes tipos de coberturas cenozóicas, como a Formação Rio Claro, sobre a qual situa-se o perímetro urbano (Fig. 2).

A designação de Formação Rio Claro foi proposta por Bjornberg & Landim (1966) para representar os depósitos sedimentares encontrados na Bacia do Rio Piracicaba. Apresenta uma espessura variável, no máximo de 30 m, e repousa sobre litologias diversas, inclusive do Pré-Cambriano. Constitui-se por uma seqüência superior de arenitos de cor marrom-avermelhada, pouco consolidados, finos, argilosos e maciços, sem estruturas, com acentuado grau de laterização, de origem nitidamente coluvionar. A seqüência inferior é composta por arenitos finos e médios, pouco consolidados, de coloração amarela; apresenta intercalações de leitos de argilitos isolados com espessuras variáveis. Apesar de predominar a estrutura maciça, são bastante freqüentes as estratificações plano-paralelas e cruzadas; são menos argilosos que os sedimentos da parte superior da Formação e de gênese aluvial. Separando as duas seqüências, ocorre um nível de cascalho, também de argilito creme.

Os sedimentos do Subgrupo Itararé assentam-se diretamente sobre o embasamento cristalino, constituindo-se, predominantemente, de arenitos finos a grosseiros, lamitos e diamictitos de cores amarela, vermelha e cinza claro nas partes superiores e inferiores; a parte média é representada por arenitos finos, siltitos e lamitos, de cores cinza escuro e amarela. Os arenitos, freqüentemente feldspáticos ou mesmo arcossianos, formam corpos psamíticos, exibindo estruturas sedimentares singenéticas como marcas ondulares, marcas de sola, estratificações cruzadas e gradacionais, e também estruturas devido a deformações plásticas penecontemporâneas à deposição (DAEE, 1981).

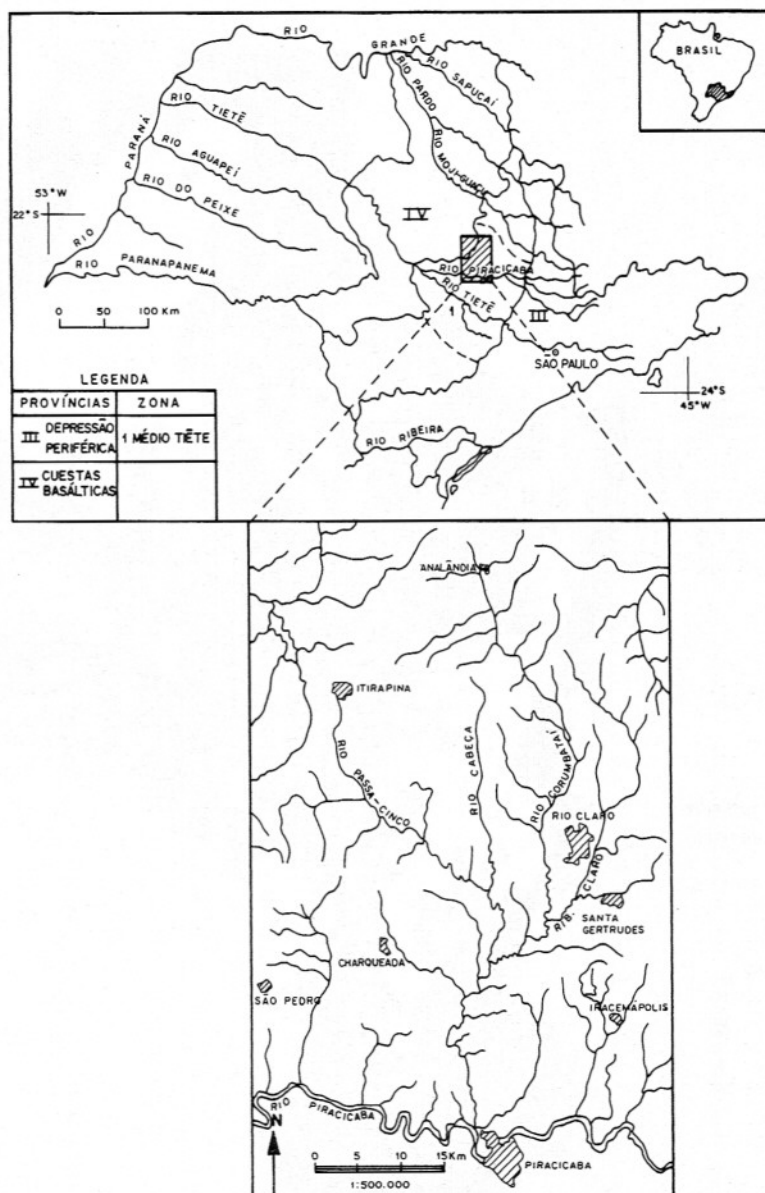


Figura 1 - Localização do Município de Rio Claro (SP) na Depressão Periférica. Adaptado de Almeida (1964) e Cottas (1983).

A Formação Tatuf é predominantemente constituída de siltitos, ocorrendo também camadas de arenitos, calcários, folhelhos e sflex. No conjunto, representa sedimentação uniforme que contrasta com a heterogeneidade característica do Subgrupo Itararé (IPT, 1981).

Os corpos de rochas intrusivas ocorrem na região sob a forma de diques e sills de diabásio, principalmente nas Bacias dos Rios Corumbataí e Cabeça. As maiores ocorrências aparecem nos extremos oriental e meridional, existindo também uma estreita faixa que ocupa a porção nordeste e

norte do município, e mais alguns afloramentos restritos (Sanchez, 1967). Estes sills estão intercalados dentro do Subgrupo Itararé ou diretamente em contato com o embasamento cristalino, apresentando nftida variação composicional, textural e estrutural do topo para a base dos afloramentos; em alguns deles aparecem, no topo, tipos de granulação muito fina ou afanfíca, coloração cinza esverdeado escuro, com vesículas preenchidas ou não por carbonatos, zeólitas, quartzo apofilita e calcedônia, enquanto que, em direção à base, a quantidade de vesículas diminui rapida-

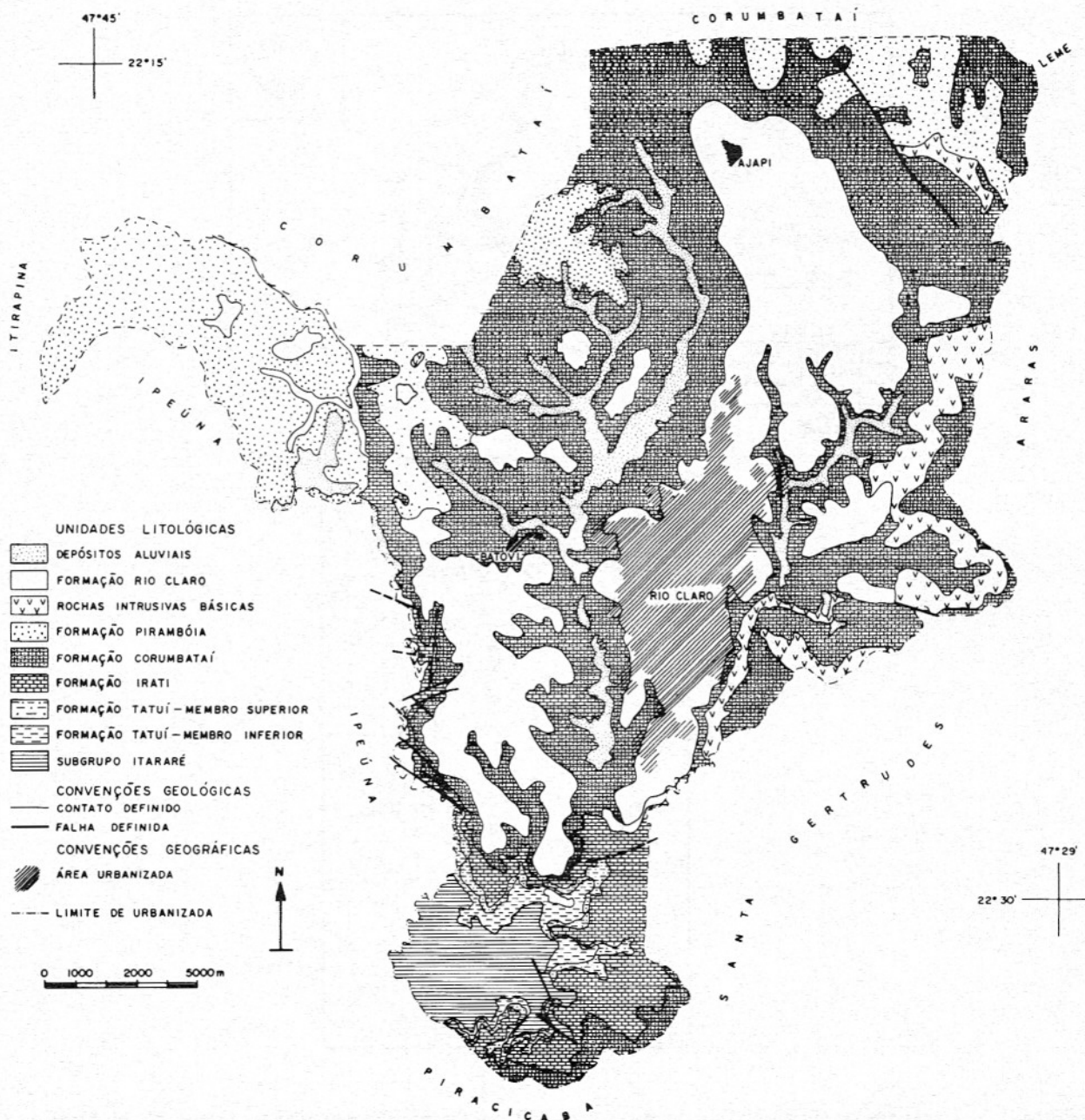


Figura 2 – Mapa geológico da área do Município de Rio Claro (SP).

mente até desaparecer, à medida que a granulagem aumenta e que aparecem fenocristais de plagioclásio (Carvalho et al., 1988).

AMOSTRAGEM

Na área do Município de Rio Claro, ocorrem dois sistemas principais de águas subterrâneas. O primeiro consiste num aquífero livre e pouco profundo, constituído pelos materiais inconsolidados de cobertura (Formação Rio Claro) e limitado na base pelos sedimentos impermeáveis da

Formação Corumbataí. Nos locais de maiores altitudes foram determinadas variações de 1 a 3 m na profundidade do nível hidrostático em períodos de seca e de chuvas (Cottas, 1983). Para estudo desse aquífero, na presente investigação, foram coletadas amostras de águas subterrâneas de poço escavado na Formação Rio Claro (do tipo “cacimba”) e localizado no Clube da Associação de Funcionários da UNESP, o qual tem sido utilizado para abastecimento de pequena família de agricultores residentes nas vizinhanças da área urbana do

município. A profundidade do nível d'água, medida em 14/09/1989, foi de cerca de 11 m.

O segundo sistema consiste em sedimentos do Grupo Tubarão, mais especificamente da Formação Tatuí e das camadas do topo do Subgrupo Itararé, que constituem um aquífero confinado com profundidades que variam em torno de 200 m; a espessura desse aquífero é de 40 m na área urbana do município e sua transmissividade foi estimada em 12,26 m²/h (Cottas, 1983). Para estudo desse aquífero, efetuou-se a amostragem de águas subterrâneas em poço perfurado no Clube de Campo de Rio Claro, cuja água é utilizada para encher as piscinas do clube. A profundidade do poço é de 198,5 m, tendo sido encerrada a perfuração em 28/04/1970, quando se mediou uma profundidade de 34 m para o nível estático; o perfil geológico do furo de sondagem está ilustrado na Figura 3, onde se nota que a passagem da Formação Irati para o Grupo Tubarão ocorreu a partir de 80 m de profundidade. O Grupo Tubarão, na Bacia do Paraná, contém testemunho de glaciação pré-carbônica, de ingressões marinhas e camadas de carvão, tendo variado muito os paleoambientes correspondentes a esses depósitos, o que torna muitas vezes difícil a subdivisão do Grupo (DAEE, 1981). Por isso, as referências ao aquífero confinado no presente trabalho serão efetuadas empregando apenas a terminologia de Grupo Tubarão.

Além desses sistemas armazenadores de águas subterrâneas, há ampla distribuição na região de rochas intrusivas básicas nas mais variadas formas (são comuns os diques e sills) e, assim, corpos profundos de diabásio também contém água em suas fraturas. A amostragem de águas subterrâneas provenientes do diabásio fraturado foi efetuada em poço perfurado nas oficinas da Ferrovia Paulista S.A.; a sondagem possui 60 m de profundidade e o corpo de diabásio foi interceptado desde os 30 m, sendo as águas do aquífero empregadas pelas oficinas para diversos propósitos, exceto consumo.

METODOLOGIA

Coletaram-se as amostras de águas subterrâneas dos poços selecionados no período de setembro a dezembro de 1989, recolhendo-se para cada uma um volume correspondente a cerca de 20 litros. Determi-

nou-se o pH, potencial de óxi-redução Eh e o teor de oxigênio dissolvido por ocasião da coleta, enquanto que os demais parâmetros foram mensurados em laboratório. A determinação de O₂ dissolvido foi efetuada através de equipamento portátil, consistindo de indicador analógico e sensor que utiliza o princípio polarográfico, isto é, a resposta ao O₂ se dá proporcionalmente à pressão parcial do gás dissolvido na água.

Caracterizou-se o teor de sólidos totais (em suspensão e dissolvido) a partir de 250 ml de amostras, não filtrado, mas submetido à evaporação e pesagem do resíduo seco. O Laboratório de Química Analítica do DAAE - Rio Claro procedeu a análise de HCO₃⁻ e CO₃²⁻ por titulação com fenolftaleína e de F⁻ por colorimetria. A Seção de Radioquímica e Química Analítica do CENA/USP determinou os teores de NO₃⁻ e Cl⁻ por colorimetria em sistema de injeção de fluxo, de SO₄²⁻ pelo método turbidimétrico, de PO₄³⁻ por colorimetria, de Na⁺ por espectrometria de absorção atômica, de K⁺ por fotometria de chama e de Ca²⁺ e Mg²⁺ por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em Ar. A Divisão de Análises Inorgânicas e Orgânicas da CETESB - São Paulo procedeu a análise do teor de carbono orgânico total dissolvido.

Para a determinação dos isótopos instáveis ²³⁴U e ²³⁸U, adicionou-se a cada amostra 3,2 dpm do traçador ²³²U e efetuou-se a extração do urânio nas amostras a partir do emprego das seguintes etapas: coprecipitação de U com Fe(OH)₃; extração de Fe³⁺ com éter isopropílico; eliminação de Th através de passagem da solução contendo U em resina de troca aniônica fortemente básica e eletrodeposição do U em disco de aço inoxidável. Determinou-se a concentração de U e razão isotópica ²³⁴U/²³⁸U através de espectrometria alfa via detector semiconductor de barreira de superfície, sendo a aquisição de dados efetuada em Analisador Multicanal de 1024 canais. Na Tabela 1 estão representados os resultados obtidos nesta investigação.

DISCUSSÃO

Eh, pH e O₂ dissolvido

Com relação aos valores de pH, observa-se que as águas provenientes da For-

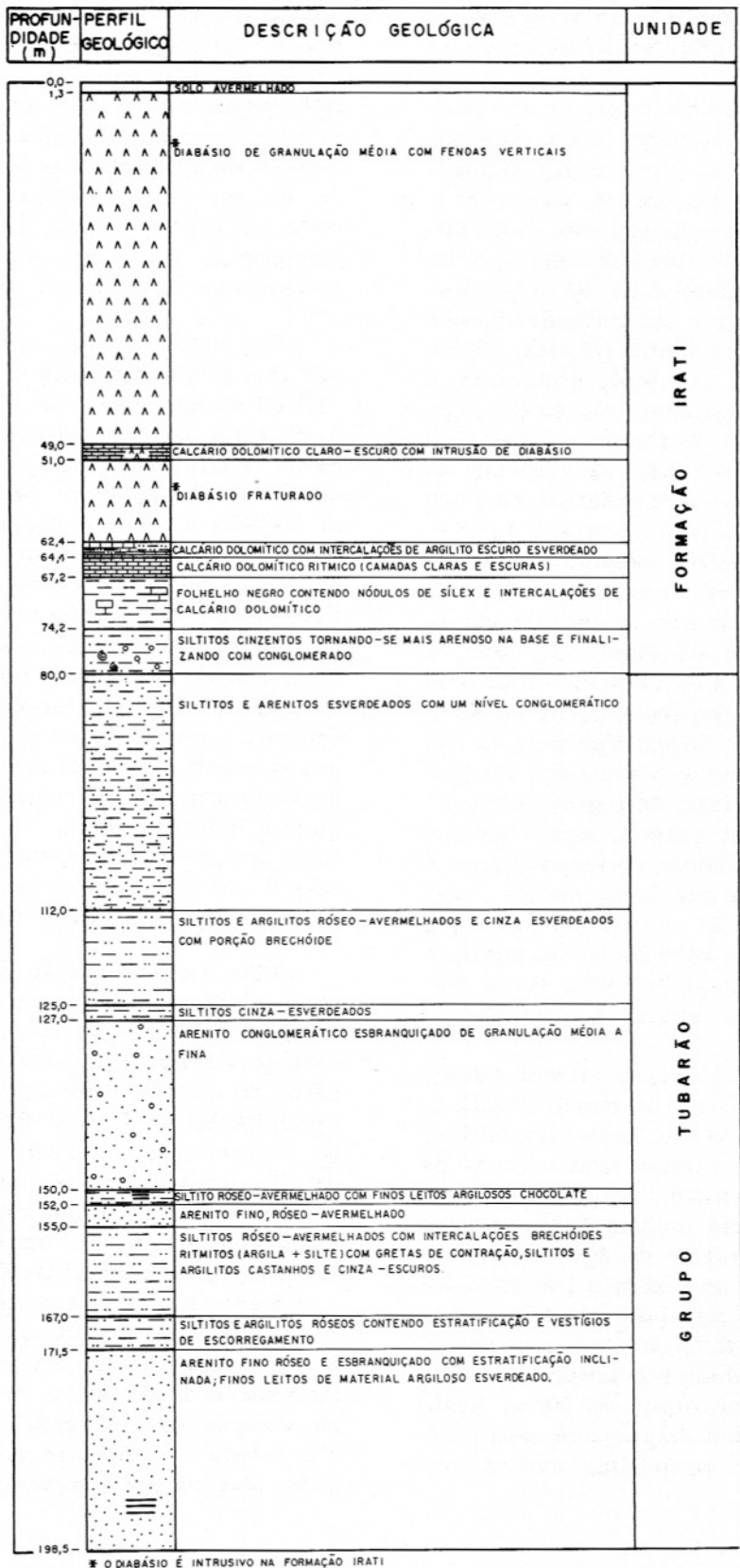


Figura 3 - Perfil geológico do poço perfurado no Clube de Campo de Rio Claro (SP) (Mezzalira, 1970, informação oral).

Tabela 1 – Resultados das análises das águas subterrâneas do Município de Rio Claro (SP). TOC = Carbono Orgânico Total; STD = Sólidos Totais Dissolvidos; RA = Razão de Atividade; * = Incerteza $\pm 10\%$ correspondente a um desvio padrão de 1σ .

Aquífero	Data de coleta	pH	Eh (mV)	U* ($\mu\text{g/l}$)	RA $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ *	(mg/l)														STD
						O ₂	TOC	Na	K	Ca	Mg	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	PO ₄ ³⁻		
Formação	14.09.89	-	-	<0,006	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rio Claro	19.10.89	6,21	-	-	-	12,4	3,1	2,89	1,36	8,72	4,41	39,0	<0,1	<2,00	0,43	3,00	<0,010	<0,10	80	
	25.10.89	6,00	-	0,007	0,889	12,4	3,2	2,75	1,36	8,77	4,43	38,0	<0,1	3,50	0,30	1,70	0,280	<0,10	120	
	01.11.89	6,13	-	0,019	1,878	11,4	24,6	2,80	1,20	8,10	4,10	40,0	<0,1	<2,00	<0,10	1,40	0,085	<0,10	80	
	08.11.89	6,46	-	<0,020	-	12,0	27,8	2,40	1,20	8,30	4,10	37,0	<0,1	6,30	1,70	1,40	0,200	<0,10	120	
	16.11.89	6,08	-	0,005	1,970	7,5	6,7	2,50	1,20	8,40	4,20	38,0	<0,1	<2,00	<0,10	1,40	<0,010	<0,10	120	
	23.11.89	6,30	-	<0,009	-	7,0	7,5	3,00	1,20	8,40	0,20	19,0	<0,1	<2,00	3,40	<1,60	0,085	0,10	160	
	29.11.89	6,20	+149	<0,006	-	6,5	3,4	2,50	1,10	8,40	0,20	39,0	<0,1	6,00	0,70	1,60	<0,010	0,10	80	
	06.12.89	5,75	+173	0,013	3,922	11,0	2,8	2,50	1,20	8,50	0,50	39,0	<0,1	5,30	0,70	1,20	0,350	0,10	240	
Diabásio	21.09.89	-	-	0,085	1,466	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Faturado	19.10.89	5,14	-	0,080	0,872	11,0	1,5	13,79	4,73	0,90	0,58	3,0	<0,1	<2,00	7,70	3,15	<0,010	<0,10	40	
	25.10.89	5,20	-	0,129	0,929	11,0	2,1	14,31	4,97	0,93	0,64	2,5	<0,1	2,50	10,77	7,40	0,040	<0,10	80	
	01.11.89	5,75	-	0,158	0,969	6,6	41,5	14,20	4,70	0,50	0,60	3,0	<0,1	7,10	8,40	7,90	<0,010	<0,10	80	
	08.11.89	5,20	-	0,260	1,122	10,0	47,1	14,80	4,60	0,40	0,70	2,0	<0,1	<2,00	10,20	8,30	<0,010	<0,10	80	
	16.11.89	5,25	-	0,144	1,440	9,5	5,5	12,50	4,60	0,40	0,70	3,0	<0,1	19,60	8,30	8,80	<0,010	<0,10	80	
	23.11.89	-	-	0,199	0,803	4,5	5,2	15,10	5,00	0,50	0,70	<0,1	<0,1	2,00	14,40	8,80	<0,010	<0,10	120	
	29.11.89	5,18	+212	0,171	0,946	5,8	2,1	15,50	5,00	0,50	0,20	4,0	<0,1	<2,00	8,20	8,30	<0,010	<0,10	-	
	06.12.89	4,32	+248	0,142	0,815	8,5	2,1	15,00	5,40	0,40	0,20	3,0	<0,1	<2,00	8,60	8,70	0,085	<0,10	120	
Grupo	21.09.89	-	-	0,006	2,048	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Tubarão	19.10.89	9,70	-	0,003	6,749	4,0	7,2	124,04	0,53	0,45	<0,10	191,0	34,0	39,75	3,07	<0,01	0,500	<0,10	320	
	25.10.89	9,50	-	0,011	-	3,5	6,7	124,04	1,01	0,46	<0,10	188,0	33,0	39,00	3,28	<0,01	1,360	<0,10	320	
	01.11.89	9,45	-	0,030	2,228	3,5	35,4	120,00	0,40	0,10	<0,10	189,0	35,0	54,50	5,30	<0,01	1,360	<0,10	320	
	08.11.89	9,38	-	0,022	1,569	5,8	43,4	120,00	0,50	0,10	0,10	188,0	38,0	59,60	3,00	<0,01	1,670	<0,10	400	
	16.11.89	9,02	-	0,014	3,832	3,7	9,5	90,10	0,50	0,10	<0,10	185,0	37,0	33,85	9,50	<0,02	1,570	<0,10	280	
	23.11.89	9,00	-	0,004	2,536	2,5	9,2	111,00	0,50	0,20	0,20	129,0	29,0	41,00	11,60	<0,01	1,360	<0,10	360	
	29.11.89	9,10	-30	0,017	1,816	2,2	5,8	125,00	0,50	0,20	0,20	186,0	37,0	42,10	3,00	<0,01	1,570	<0,10	360	
	06.12.89	8,87	-20	0,002	8,859	3,4	6,4	127,00	0,50	0,20	0,20	188,0	37,0	40,00	2,60	<0,01	1,360	<0,10	400	

mação Rio Claro e do diabásio fraturado possuem valores próximos, médias de 6,2 e 5,3, respectivamente. O Eh medido nessas áreas variou de +149 a +248 mV, de maneira que o diagrama Eh-pH permite classificar o seu ambiente de circulação como transicional (de oxidante para redutor). As águas provenientes do Grupo Tubarão são alcalinas, devido ao alto teor de Na^+ dissolvido (entre 90 a 127 mg/l). O Eh medido nessas águas foi de -20 e -30 mV, de maneira que o diagrama Eh-pH indica que elas são tipicamente redutoras.

A maioria das águas subterrâneas contém gases dissolvidos derivados de fontes naturais. Os gases envolvidos no ciclo geoquímico normal da água subterrânea incluem os gases atmosféricos CO_2 , O_2 e N_2 ; aqueles derivados de processos bioquímicos subterrâneos incluem os gases inflamáveis metano (CH_4) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). Embora não mensurado, esse gás foi identificado nas águas do Grupo Tubarão devido o seu odor característico, o que é reforçado pelos teores inferiores de oxigênio dissolvido em relação aos determinados para as demais águas estudadas (Tabela 1). Apesar de na maioria das situações, os dados de O_2 dissolvido não evidenciarem o caráter oxi/redutor das águas, no presente trabalho, os resultados obtidos são condizentes com o caráter transicional atribuído às águas provenientes da Formação Rio Claro e do diabásio fraturado, de acordo com o diagrama Eh-pH, bem como com o caráter redutor atribuído às águas provenientes do Grupo Tubarão.

Dureza

A dureza é um termo muito antigo aplicado às águas, o qual teve origem no discurso de Hipócrates, o pai da medicina, em seu tratado de higiene pública "Ar, Água e Localidades" (Baker, 1949). O seu significado popular está relacionado com o comportamento da água quando entra em ebulição ou quando sofre a adição de sabão. Os principais efeitos observados numa água "dura" resultam da presença de Ca^{2+} e Mg^{2+} , íons que reagem com o sabão formando compostos insolúveis e com certos ânions dissolvidos, ocasionando a precipitação de sais de cálcio e magnésio durante o seu aquecimento. Contudo, essa definição é incompleta, pois vários metais e outros alcalino-terrosos também fornecem compostos insolúveis quando reagem com sa-

bão, motivo pelo qual substituiu-se há vários anos o emprego de sabão para a determinação da dureza, utilizando-se, então, um sal di-sódico. Dessa forma, a dureza se refere ao efeito total de vários constituintes dissolvidos, estando sua origem relacionada com a diminuição do pH das águas meteoricas infiltrantes, devido à dissolução do CO_2 liberado pela ação das bactérias no solo e conseqüente conversão de carbonatos insolúveis em bicarbonatos solúveis.

Várias classificações de dureza são freqüentemente usadas, a maioria baseada nos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} na água. A dureza relativa ao CaCO_3 (expressa em mg/l) é usualmente obtida pela relação $2,5 \text{ Ca} + 4,1 \text{ Mg}$, onde Ca e Mg são os teores desses elementos em mg/l (Todd, 1980). Quando os valores obtidos se situam entre 0 e 75 mg/l, as águas são classificadas de "moles" por Sawyer & McCarty (1967). Isto é o que ocorre para todas as águas subterrâneas estudadas nesta investigação, uma vez que o maior valor obtido foi de 40,1 mg/l.

Fácies química

Um dos diagramas mais úteis para representar e comparar os resultados de análises de águas é o diagrama trilinear proposto por Piper (1944). Os cátions (expressos em mEq/l como porcentagem do total de cátions) são representados por um ponto em um triângulo e os ânions (expressos em mEq/l como porcentagem do total de ânions) são representados como um ponto em outro triângulo. Os dois pontos são projetados em um losango central, resultando num ponto único que fornece a distribuição iônica total, isto é, indica a característica química da água e aponta semelhanças entre várias águas. Para a determinação da fácies química das águas estudadas e sua possível variação no decorrer da investigação, representaram-se os resultados analíticos obtidos num diagrama deste tipo (Fig. 4). Conforme se verifica, as águas provenientes da Formação Rio Claro variam de bicarbonatadas cálcicas a bicarbonatadas cálcio-magnesianas, durante o período de amostragem; as águas provenientes do diabásio fraturado são classificadas como cloronitrogenadas sódicas, durante todo o período de amostragem, e as águas provenientes do Grupo Tubarão são classificadas como bicarbonatadas sódicas, durante todo o período de amostragem.

plexos de uranila são formados com ânions de fosfato. Para pH's entre 7,5 e 10, os principais complexos de uranila são formados com ânions de carbonato. Em menor grau, existem contribuições dos ânions de sulfato e cloro para a formação de complexos com o radical uranila (Langmuir, 1978). Esses complexos apresentam maior mobilidade que os formados com o íon uranoso (U^{4+}), por ser mais elevado o potencial iônico do urânio na valência 6+ (Goldschmidt, 1954). Dentre estes ânions, obteve-se apenas correlação significativa entre os teores de U e sulfato dissolvido ($r = 0,70$) para as águas subterrâneas do Grupo Tubarão.

Durante o intemperismo dos minerais dos solos, assumem importância os materiais húmicos, principalmente os ácidos fúlvicos solúveis em água, devido a sua abundância, mobilidade e capacidade de complexar íons metálicos. Experiências conduzidas com compostos húmicos em suspensão e o íon uranila mostraram que esse íon complexou-se mais rapidamente do que o Cu, Zn, Ni, Pb e Cd (Pauli, 1975). A possibilidade de ocorrência de associação de U com compostos orgânicos parece existir para as águas subterrâneas da Formação Rio Claro e do Grupo Tubarão, uma vez que foram determinadas correlações positivas entre os teores de U e TOC dissolvido, respectivamente, 0,87 e 0,77. Porém, essas correlações podem não ser verdadeiras, pois suspeita-se da ocorrência de problemas analíticos por ocasião da determinação dos teores de TOC nas amostras coletadas em 01 e 08/11/1989.

O teor de U dissolvido denota sofrer influência das precipitações na área, conforme ilustra a Figura 5; as primeiras coletas foram realizadas no período seco, ocorrendo, então, um elevado índice pluviométrico em 25/10/1989 (63,6 mm), que parece contribuir sobretudo para a elevação do teor de U nas águas do diabásio fraturado. Situação similar foi registrada por Burgess et al. (1980), ao estudarem dois aquíferos dominados por fluxo através de fissuras na Bacia de Bath-Bristol na Inglaterra, para os quais os autores observaram que os teores de U dissolvido respondem quase imediatamente a precipitações de alta intensidade e curta duração.

Razão Isotópica $^{234}U/^{238}U$

A interação água-rocha, frequente-

mente, resulta em razões de atividade $^{234}U/^{238}U$, para o urânio dissolvido, maiores que a unidade (Osmond & Cowart, 1976). Vários mecanismos têm sido apontados como responsáveis pelo enriquecimento de ^{234}U na fase líquida: enfraquecimento da ligação de ^{234}U nos retículos cristalinos dos minerais e oxidação preferencial, passando o ^{234}U do estado tetra para hexavalente, no qual se solubiliza prontamente na solução circulante (Chalov, 1959); deslocamento do ^{234}U no retículo cristalino do mineral por ocasião do decaimento alfa do ^{238}U , tendo em vista uma ação de recuo similar à do processo Szilard-Chalmers (Dooley et al., 1966); decaimento posterior do átomo de ^{234}Th recuado através da interface sólido-líquido, em virtude do decaimento alfa do ^{238}U (Kigoshi, 1971); remoção química dos núcleos de ^{234}U que penetraram os grãos vizinhos dos minerais, pela passagem de soluções naturais intergranulares (Fleischer, 1980).

Quando são consideradas as incertezas analíticas associadas à determinação das razões de atividade $^{234}U/^{238}U$ expressas na Tabela 1, observa-se que a maioria dos dados indica enriquecimento de ^{234}U em solução. Os valores maiores que a unidade, obtidos para as amostras de águas provenientes da Formação Rio Claro e do diabásio fraturado, são atribuídos à lixiviação seletiva de ^{234}U . As razões isotópicas mais elevadas foram encontradas para as águas provenientes do Grupo Tubarão. Como elas são redutoras, além desse mecanismo, é possível que o fenômeno de recuo alfa do ^{234}Th para a fase líquida também contribua para o enriquecimento de ^{234}U , o que implicaria em idades antigas para essas águas; contudo, a falta de dados de ^{14}C e 3H e o recente trabalho de Bonotto & Andrews (1992) não possibilitam decidir presentemente qual cenário é correto.

Cowart & Osmond (1980) classificaram os sistemas de águas subterrâneas para fins de prospecção hidrogeoquímica de U, baseando-se no teor de U dissolvido e razão de atividade $^{234}U/^{238}U$. Se os resultados obtidos nesta investigação forem comparados com o modelo proposto por esses autores, então, duas classificações podem ser atribuídas aos sistemas estudados. A primeira é "normal redutor" para as águas da Formação Rio Claro e do diabásio fraturado, o que implica na existência de condições redutoras para estas águas e/ou baixas concentrações de urânio nestes sedimentos.

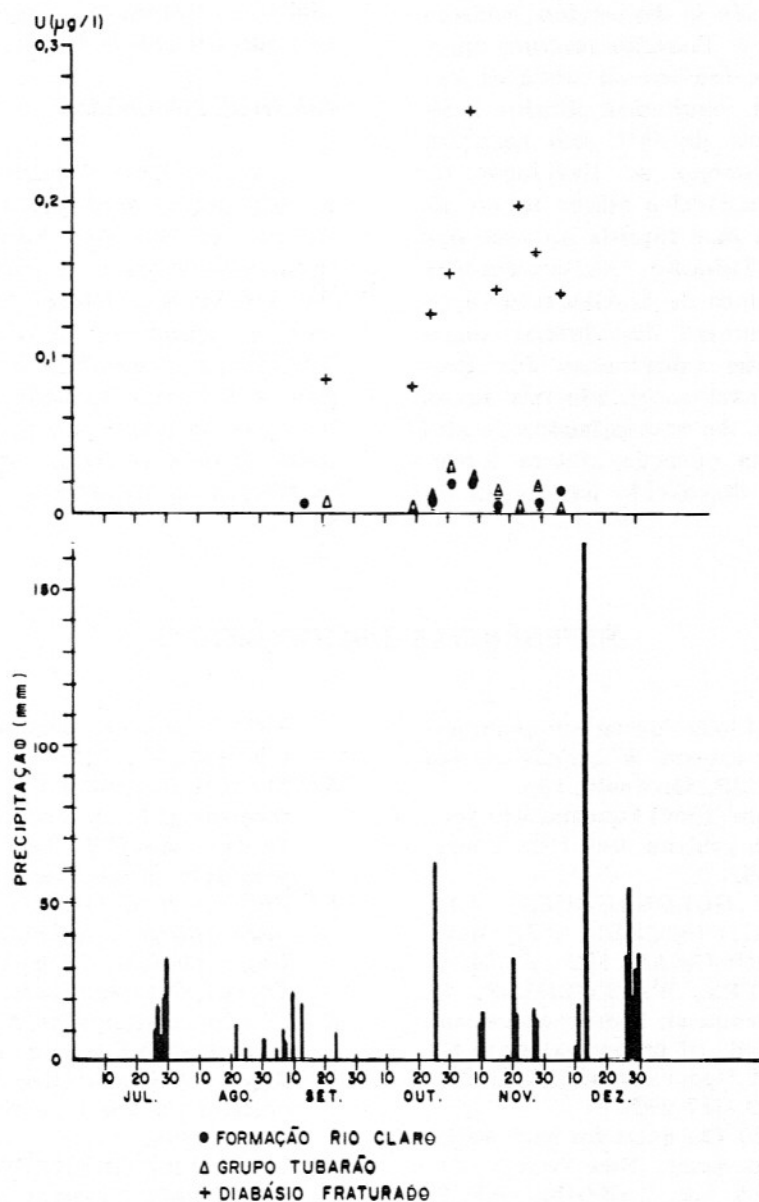


Figura 5 - Influências pluviométricas no teor de U dissolvido nas águas subterrâneas do Município de Rio Claro (SP).

Essas hipóteses são razoáveis para interpretar os teores observados, sendo o intervalo de variação da razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ classificado como normal face à sua similaridade com o padrão encontrado pela maioria dos pesquisadores. A outra classificação é "subjacente à acumulação em formação" para as águas do Grupo Tubarão, o que implica na possibilidade de estar ocorrendo deposição de U nos estratos situados em zona redutora. Investigações futuras a serem conduzidas ao longo de uma linha de fluxo subterrâneo nesse aquífero são necessárias para confirmar esta hipótese.

CONCLUSÃO

O desenvolvimento dessa pesquisa permitiu estudar três aquíferos na área urbana do Município de Rio Claro (SP). Através dela foi possível classificar as águas da Formação Rio Claro como bicarbonatadas cálcicas ou bicarbonatadas cálcio-magnesianas, as águas do diabásio fraturado como cloronitrogenadas sódicas e as águas do Grupo Tubarão como bicarbonatadas sódicas. Do ponto de vista de "dureza", todas as águas investigadas são classificadas como "moles". As águas provenientes do diabásio fraturado exibiram teo-

res mais elevados de U dissolvido, embora as águas do Grupo Tubarão tenham apresentado superiores índices de troca de base. A maioria dos resultados obtidos indicou enriquecimento de ^{234}U em solução, atribuído ao fenômeno de lixiviação de ^{234}U em relação ao ^{238}U e talvez recuo alfa do ^{234}Th para a fase líquida no caso das águas do Grupo Tubarão. As correlações efetuadas entre o teor de U dissolvido e os principais constituintes dissolvidos sugerem que dissolução congruente dos íons uranila e sulfato está ocorrendo nas águas do Grupo Tubarão. As precipitações de alta intensidade e curta duração afetam sobretudo o teor de U dissolvido nas águas do

diabásio fraturado, conforme também observado em outras águas.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Luiz Roberto Cottas pelo acesso aos perfis geológicos dos poços amostrados. Ao Dr. José Antonio Teixeira pela indicação de poço na Formação Rio Claro. Ao DAAE-Rio Claro pela execução das análises químicas. À FAPESP e FUN-UNESP pelos auxílios financeiros concedidos. A Cynthia Romariz Duarte pela reelaboração do mapa geológico da área de estudo. A dois relatores anônimos pelos comentários construtivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AB'SABER, A.N. (1969) Formações quaternárias em áreas de reverso de cuestas em São Paulo. IGEOG/USP, São Paulo, 10p.
- ALMEIDA, F.F.M. de (1964) Fundamentos geológicos do relevo paulista. Bol. Inst. Geogr. Geol., **41**: 169-263.
- ANDREWS, J.N.; GOLDBRUNNER, J.E.; DARLING, W.G.; HOOKER, P.J.; WILSON, G.B.; YOUNGMAN, M.J.; EICHINGER, L.; RAUERT, W.; STICHLER, W. (1985) A radiochemical, hydrochemical and dissolved gas study of groundwaters in the Molasse basin of Upper Austria. Earth Planet. Sci. Lett., **73**: 317-332.
- BAKER, M.N. (1949) The quest for pure water. Am. Water Works Assoc., New York.
- BJORNBERG, A.J.S. & LANDIM, P.M.B. (1966) Contribuição ao estudo da Formação Rio Claro (neocenoico). Bol. Soc. Bras. Geol., **15**(4): 43-68.
- BONOTTO, D.M. & ANDREWS, J.N. (1992) The mechanism of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio enhancement in karstic limestone groundwater. Isotope Geoscience, no prelo.
- BURGESS, W.G.; EDMUNDS, W.M.; ANDREWS, J.N.; KAY, R.L.F.; LEE, D.J. (1980) The hydrogeology and hydrochemistry of the thermal water in the Bath-Bristol Basin. Institute of Geological Sciences London (Natural Environment Research Council), 114p.
- CARVALHO, S.G.; NARDY, A.J.R.; OLIVEIRA, M.A.F. de; SOARES, P.C.; ZANARDO, A.; ANTONIO, M.C. (1988) Aspectos geológicos e litoquímicos dos sills Borda da Mata e Limeira-Cosmópolis (SP): resultados preliminares. In: 35º Congr. Bras. Geol., Belém, Anais, SBG, **3**: 1281-1292.
- CHALOV, P.I. (1959) Isotopic ratio of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in some secondary minerals. Geochemistry, **2**: 203-210.
- COTTAS, L.R. (1983) Estudos geológico-geotécnicos aplicados ao planejamento urbano de Rio Claro (SP). Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 177p.
- COWART, J.B. & OSMOND, J.K. (1980) Uranium isotope in groundwaters as a prospecting technique. Tech. Rep., U.S. Dept. of Energy, Colorado, 112p.
- DAEE (Departamento de Águas e Energia Elétrica) (1981) Estudo de Águas Subterrâneas: Região Administrativa 5 - Campinas. Secretaria de Obras e Meio Ambiente, São Paulo, 639p.
- DOOLEY, J.R.; GRANGER, H.C.; ROSHOLT, J.N. (1966) Uranium-234 fractionation in the sandstone-type uranium deposits of the Ambrosia Lake District, New Mexico. Economic Geology, **61**: 1362-1382.
- FLEISCHER, R.L. (1980) Isotopic disequilibrium of uranium: alpha-recoil damage and preferential solution effects. Science, **207**: 979-981.
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1954) Geochemistry. Clarendon Press, Oxford.
- IAEA (International Atomic Energy Agency) (1991) International Symposium on the Use of Isotope Techniques in Water Resources, Development. UNESCO, Vienna, 251p.
- IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A) (1981) Mapa Geológico do Estado de São Paulo. PROMOCET, São Paulo, **1**, 125p.
- KIGOSHI, K. (1971) Alpha-recoil Thorium-234: dissolution into water and the Uranium-234/Uranium-238 disequilibrium in nature. Science, **173**: 47-48.
- KRONFELD, J.; GRADSZTAJAN, E.; YANIV,

- A. (1979) A flow pattern deduced from uranium disequilibrium studies for the Cenomanian carbonate aquifer of the Beersheva region, Israel. *J. Hydrol.*, **44**: 305-310.
- LANGMUIR, D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**: 547-569.
- OSMOND, J.K. & COWART, J.B. (1976) The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology. *At. Energy Rev.*, **14**: 621-679.
- OSMOND, J.K. & COWART, J.B. (1981) Uranium-series disequilibrium in ground water and core composite samples from the San Juan Basin and Copper Mountain research sites. Colorado, U.S. Dept. of Energy, 126p.
- OSMOND, J.K. & IVANOVICH, M. (1983) Uranium isotopic disequilibrium in ground water as an indicator of anomalies. *Int. J. App. Radiat. Isot.*, **34**: 283-308.
- OSMOND, J.K.; KAUFMAN, M.I.; COWART, J.B. (1974) Mixing volume calculations, sources and aging trends of Floridan aquifer water by uranium isotopic methods. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**: 1083-1100.
- PAULI, F.W. (1975) Heavy metal humates and their behavior against hydrogen sulfide. *Soil Sci.*, **119**: 98-105.
- PIPER, A.M. (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Trans. Amer. Geophysical Union*, **25**: 914-928.
- REGO, L.F.M. (1932) Notas sobre a geomorfologia de São Paulo e sua genesis. São Paulo, Inst. Astron. Geofísico, 43p.
- ROSENTHAL, A. & KRONFELD, J. (1982) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium as an aid to the hydrological study of the Judea Group aquifer in eastern Judea and Samaria, Israel. *Journal of Hydrology*, **58**: 149-158.
- RÖSLER, H.J. & LANGE, H. (1972) Geochemical tables. Amsterdam, Elsevier.
- SANCHEZ, M.C. (1967) Comentário do mapa geológico do Município de Rio Claro. *Notícia Geomorfológica*, **7**/(13/14): 43-54.
- SAWYER, C.N. & McCARTY, P.L. (1967) Chemistry for sanitary engineers. McGraw-Hill, New York, 518p.
- TODD, D.K. (1980) Groundwater Hydrology. John Wiley & Sons, New York, 535p.
- TROPPMAIR, H. (1978) Aspectos geográficos. In: Museu Histórico e Pedagógico "Amador Bueno da Veiga", (Ed.), Rio Claro sesqui-centenário, Rio Claro, 75-87.